

511,285

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
1 avril 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/027098 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C21D 1/613

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/000053

(22) Date de dépôt international : 9 janvier 2003 (09.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/11680 20 septembre 2002 (20.09.2002) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR  
LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME À DIRECTOIRE  
ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ÉTUDE  
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES  
CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris

Cedex 07 (FR). ÉTUDES ET CONSTRUCTIONS  
MECANIQUES [FR/FR]; 46, rue Jean Vaujany, F-38100  
Grenoble (FR).

(71) Déposant (pour US seulement) : LEFEVRE, Linda  
[FR/FR]; 12-14, rue Sainte-Famille, F-78000 Versailles  
(FR).

(72) Inventeurs; et

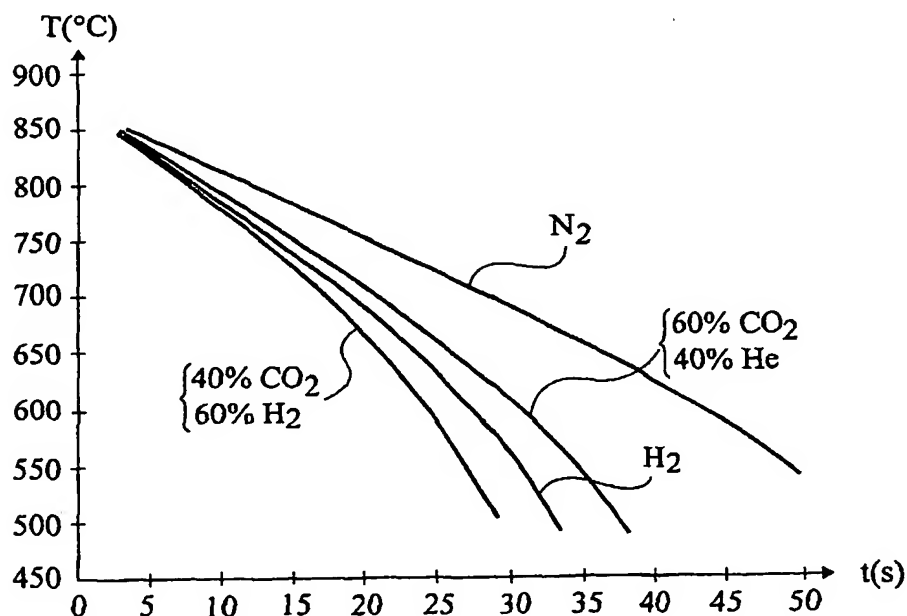
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DOMER-  
GUE, Didier [FR/FR]; 13, rue de la Sablière, F-91120  
Palaiseau (FR). CHAFFOTTE, Florent [FR/FR]; 109, rue  
Pierre Semard, F-92320 Chatillon (FR). GOLDSTEINAS,  
Aymeric [FR/FR]; 65, allée des Lauriers, F-38340 Voreppe  
(FR). PELISSIER, Laurent [FR/FR]; Le Roulet, F-38430  
Saint Jean de Moirans (FR).

(74) Mandataires : MELLUL-BENDELAC, Sylvie etc.;  
L'Air Liquide, S.A., 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris  
Cedex 07 (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: RAPID COOLING METHOD FOR PARTS BY CONVECTIVE AND RADIATIVE TRANSFER

(54) Titre : PROCÉDÉ DE REFROIDISSEMENT RAPIDE DE PIÈCES PAR TRANSFERT CONVECTIF ET RADIATIF



(57) Abstract: A rapid cooling method for metal parts, using a pressurized cooling gas, characterized in that the cooling gas comprises one (or several) principal gas(es) absorbing infra-red radiation, selected in such a way as to improve thermal transfer to the part by combining radiative and convective transfer phenomena in order to optimize the convective transfer coefficient.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/027098 A1



(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet

européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

---

(57) **Abrége :** Un procédé de refroidissement rapide de pièces métalliques à l'aide d'un gaz de refroidissement sous pression, se caractérisant en ce que le gaz de refroidissement comprend un (ou plusieurs) gaz principal absorbant le rayonnement infra-rouge, choisi de façon à améliorer le transfert thermique à la pièce en conjuguant les phénomènes de transferts radiatif et convectif, et de façon à optimiser le coefficient de transfert convectif.

PROCEDE DE REFROIDISSEMENT RAPIDE DE PIECES PAR  
TRANSFERT CONVECTIF ET RADIATIF

La présente invention vise de façon générale le traitement thermique des métaux et plus particulièrement l'opération de trempe gazeuse de pièces en acier ayant subi au préalable un traitement thermique (tel chauffage avant trempe, recuit, revenu) ou thermochimique (tel cémentation, carbonitruration). De telles trempes gazeuses sont généralement réalisées en faisant circuler un gaz sous pression en circuit fermé entre une charge et un circuit de refroidissement. Pour des raisons pratiques, les installations de trempe au gaz fonctionnent généralement sous des pressions comprises entre quatre et vingt fois la pression atmosphérique (4 à 20 bars ou 4000 à 20000 hectopascals). Pour désigner la pression, on utilisera dans la présente description comme unité le bar, étant entendu qu'un bar est égal à 1000 hPa.

La figure 1 représente de façon très schématique un exemple d'installation de trempe gazeuse. Cette installation 1 contient une charge 2 à refroidir disposée dans une enceinte étanche 3. La charge est typiquement entourée de plaques de déflection 4 pour guider la circulation de gaz. Une entrée de gaz 5 permet d'introduire sous pression un mélange gazeux souhaité étant entendu que l'on peut par exemple introduire les gaz de refroidissement sous forme d'un mélange pré-formé ou que l'on peut prévoir plusieurs entrées de gaz distinctes pour introduire séparément divers gaz de refroidissement. Il est couramment prévu un accès de mise sous vide de l'enceinte (non représenté). Une turbine 6 actionnée par un moteur 7 permet d'assurer la circulation des gaz, par exemple en passant d'un circuit de refroidissement 9 vers la charge à refroidir 2. Le circuit de refroidissement 9 est couramment constitué de tuyaux dans lesquels circule un fluide de refroidissement.

L'installation de la figure 1 n'a été représentée qu'à titre d'exemple de l'une de nombreuses structures possibles et existantes pour assurer la circulation d'un gaz de

refroidissement dans une enceinte. De façon classique, la pression est de l'ordre de 4 à 20 bars pendant la phase de refroidissement. De nombreuses variantes sont possibles, quant à la disposition de la charge, au sens de circulation des gaz et au mode de mise en circulation de ces gaz.

Pour des raisons pratiques, le gaz le plus couramment utilisé pour assurer le refroidissement est l'azote étant donné qu'il s'agit d'un gaz inerte et peu coûteux. En outre, sa densité est bien adaptée à des installations simples à soufflantes ou turbines et son coefficient de transfert thermique est suffisamment satisfaisant. En effet, il est connu, dans les systèmes de trempe gazeuse, que la descente en température doit être la plus rapide possible pour que la transformation de l'acier se fasse de façon satisfaisante de la phase austénitique à la phase martensitique sans passer par des phases perlitique et/ou bainitique.

Toutefois, on s'aperçoit que dans certains cas critiques, les installations de trempe à l'azote ne permettent pas d'obtenir une vitesse de décroissance en température suffisante. On a donc essayé des trempes à l'hydrogène ou à l'hélium. Un inconvénient de l'utilisation de ces gaz est que les installations existantes, dimensionnées pour la trempe sous azote, en particulier en ce qui concerne la puissance de ventilation, ne sont pas optimisées pour l'utilisation de gaz de densité sensiblement différente. En outre, l'hélium est un gaz sensiblement plus coûteux que l'azote, tandis que l'hydrogène présente des risques d'inflammabilité et son utilisation nécessite de prendre des précautions particulières.

Il faut d'ailleurs souligner que toutes ces approches antérieures (telles celles recommandant l'utilisation d'hydrogène ou d'hélium) étaient basées sur une recherche d'amélioration du seul transfert convectif au sein de la chambre de traitement.

Pour illustrer l'art antérieur, on peut également citer l'approche particulière du document EP-1 050 592, qui prévoit

la présence de gaz tels  $\text{CO}_2$  ou  $\text{NH}_3$  dans le gaz de trempe, mais en ne notant pas d'amélioration supplémentaire dans l'efficacité de trempe par rapport aux mélanges inertes déjà pratiqués, l'utilité de leur présence étant surtout liée d'après le document à deux aspects, d'une part l'obtention simultanée d'effets thermochimiques (oxydation, nitruration etc....) ce que l'on conçoit et d'autre part l'intégration physique facilitée dans un procédé global de traitement thermique (ex : dans un procédé de cémentation) puisque la trempe en aval peut alors utiliser les même gaz que le traitement proprement dit situé en amont.

Toujours dans le domaine du  $\text{CO}_2$ , on pourra également se reporter aux deux documents suivants où lorsque  $\text{CO}_2$  est évoqué dans des opérations de trempe c'est dans une toute autre application (par exemple en plasturgie comme dans le document WO 00/07790) ou encore sous forme liquide comme dans le document WO 97/15420.

Dans ce contexte , un des objets de la présente invention est de prévoir une installation de trempe utilisant un gaz de refroidissement thermiquement plus efficace que l'azote mais qui soit peu coûteux et simple à utiliser, permettant d'assurer le refroidissement des matériaux les plus exigeants.

Un autre objet de la présente invention est de prévoir un procédé de refroidissement utilisant un gaz compatible avec les installations existantes fonctionnant actuellement à l'azote (et donc ne nécessitant aucune modification significative d'installation).

Pour atteindre ces objets, la présente invention prévoit, dans un procédé de refroidissement rapide de pièces métalliques à l'aide d'un gaz de refroidissement sous pression, l'utilisation d'un gaz de refroidissement qui comprend un ou plusieurs gaz absorbant le rayonnement infra-rouge, choisi(s) de façon à améliorer le transfert thermique à la pièce en conjuguant les phénomènes de transferts radiatif et convectif, et de façon à améliorer

le coefficient de transfert convectif par rapport aux conditions traditionnelles de refroidissement sous azote.

On conçoit que la notion d' « amélioration par rapport aux conditions traditionnelles de refroidissement sous azote » doit s'entendre selon l'invention comme comparant des conditions identiques de pression, température ou encore installation de trempe.

Le procédé selon l'invention pourra par ailleurs adopter l'une ou plusieurs des caractéristiques techniques suivantes :

- le gaz de refroidissement comprend également un gaz additif choisi parmi l'hélium, l'hydrogène ou leurs mélanges.

- le gaz de refroidissement comprend en outre un gaz complémentaire.

- la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à obtenir une densité moyenne du gaz de refroidissement ainsi constitué qui soit du même ordre de grandeur que celle de l'azote.

- la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à optimiser le coefficient de transfert convectif par rapport aux coefficients de transfert convectif de chacun des constituants du gaz de refroidissement pris individuellement.

- l'opération de refroidissement est menée au sein d'une enceinte où sont disposées les pièces à traiter, munie d'un système d'agitation de gaz, et la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à obtenir une densité moyenne du gaz de refroidissement ainsi constitué qui soit adaptée audit système d'agitation de l'enceinte , sans qu'il soit nécessaire d'y apporter des modifications significatives.

- la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à ce qu'il puisse se produire, durant la phase de refroidissement des pièces, des

réactions chimiques endothermiques entre le ou un des gaz absorbant et un autre des constituants du gaz de refroidissement.

5 - ledit gaz absorbant le rayonnement infra-rouge est le  $\text{CO}_2$ .

- ledit gaz absorbant le rayonnement infra-rouge est choisi dans le groupe formé des hydrocarbures saturés ou insaturés, de  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  et leurs mélanges.

10 - la teneur en gaz absorbant dans le gaz de refroidissement est comprise entre 5 et 100% , de préférence entre 20 et 80%.

- le gaz de refroidissement est un mélange binaire  $\text{CO}_2$ -He, dont la teneur en  $\text{CO}_2$  est comprise entre 30 et 80 %.

15 - le gaz de refroidissement est un mélange binaire  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$ , dont la teneur en  $\text{CO}_2$  est comprise entre 30 et 60 %.

20 - on effectue une opération de recyclage du gaz de refroidissement après usage, apte à re-comprimer le gaz avant une utilisation ultérieure, et le cas échéant également à séparer et/ou épurer pour ainsi récupérer tout ou partie des constituants du gaz de refroidissement.

25 L'invention concerne également l'utilisation dans une installation de refroidissement rapide de pièces métalliques à l'aide d'un gaz de refroidissement sous pression, installation optimisée pour un fonctionnement sous azote, d'un gaz de refroidissement comprenant de 20 à 80% d'un gaz absorbant le rayonnement infra-rouge et de 80 à 20% d'hydrogène ou d'hélium ou de leurs mélanges, la composition du gaz de refroidissement étant ajustée pour qu'il ne soit pas nécessaire d'apporter de modifications significatives à l'installation.

30 Comme on l'aura compris les notions selon l'invention de « choix » du ou des gaz absorbant, ou encore d'« ajustement » pour atteindre des propriétés souhaitées de coefficient de transfert, ou de densité ou encore de caractère endothermique, doit s'entendre comme concernant la nature des  
35 constituants du mélange et/ou leur teneur dans ce mélange.

C'est donc le mérite de la présente invention de s'être démarquée de l'approche traditionnelle de l'art antérieur d'amélioration simple des conditions de transfert convectif, pour se rendre compte que la part du transfert radiatif dans le  
5 transfert thermique global est située entre environ 7 et 10% (dans la gamme allant de 400 à 1050 °C), donc très significative, et qu'il était donc tout à fait avantageux de s'intéresser à cet aspect du transfert pour le prendre en compte et l'exploiter.

10 Ces objets, caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante de modes de réalisation particuliers faite à titre non-limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

15 - la figure 1, décrite précédemment, représente un exemple d'installation de trempe au gaz ;

- les figures 2A et 2B représentent le coefficient de transfert thermique convectif de différents mélanges de gaz à diverses pressions, dans le cas d'un fluide en écoulement parallèle  
20 entre des cylindres; et

- la figure 3 représente des courbes de variation de température en fonction du temps pour divers gaz de trempe utilisés dans les mêmes conditions.

Selon la présente invention, on propose d'utiliser  
25 comme gaz de trempe un gaz absorbant le rayonnement infra-rouge ou un mélange à base de tels gaz absorbant le rayonnement infra-rouge (ci-après désigné par gaz absorbant), tel que le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), et additionné le cas échéant d'un ou de plusieurs gaz présentant une bonne aptitude au transfert de  
30 chaleur convectif (ci-après désigné par gaz additif), tel que l'hélium ou l'hydrogène.

Un tel mélange présente l'avantage, par rapport aux gaz ou mélanges de gaz de trempe traditionnels utilisant des gaz transparents aux rayonnements infra-rouges, comme l'azote,  
35 l'hydrogène, et l'hélium, d'absorber de la chaleur à la fois par



phénomènes convectif et radiatif, augmentant ainsi le flux de chaleur global extrait d'une charge à refroidir.

On peut éventuellement ajouter à ce mélange, d'autres gaz, ci-après désignés par gaz complémentaire, tel que l'azote, envisagé aussi bien comme simple gaz porteur que dans un rôle plus actif permettant comme on le verra plus loin d'optimiser les propriétés du mélange de gaz comme la densité, la conductivité thermique, la viscosité etc..

Selon un des modes de réalisation de la présente invention, tel qu'illustré en figures 2A et 2B, on propose d'utiliser certains mélanges de gaz tels que définis ci-dessus, qui présentent en outre de meilleurs coefficients de transfert thermique convectif ( $k_H$ ) en Watt par mètre carré et par Kelvin que chacun des gaz pris séparément. Comme on l'a vu précédemment en effet, selon un des modes avantageux de mise en œuvre de l'invention, on va ajuster la composition du gaz de refroidissement de façon à « optimiser » le coefficient de transfert convectif par rapport aux coefficients de transfert convectif de chacun des constituants du gaz de refroidissement pris individuellement. On doit entendre alors par « optimisation » ici le fait de se situer au maximum de la courbe considérée, ou bien plus bas (par exemple pour des raisons économique) mais en tout état de cause de façon à disposer d'un coefficient de transfert convectif qui soit meilleur que chacun des coefficients de transfert convectif de chacun des constituants du gaz de refroidissement pris individuellement.

Selon un autre mode avantageux de mise en œuvre de la présente invention, il est proposé d'utiliser un mélange de gaz absorbant (et le cas échéant de gaz additif), avec éventuellement l'ajout de gaz complémentaires, dans des conditions optimisées de densité telles que l'on peut effectuer une trempe dans des installations de trempe habituellement prévues et optimisées pour fonctionner en présence d'azote. Pour cela, on mélange par exemple au dioxyde de carbone de l'hélium,

pris comme gaz additif, de telle sorte à combiner une optimisation du coefficient de transfert de chaleur par convection et une densité moyenne du mélange qui soit du même ordre de grandeur que celle de l'azote. On peut alors utiliser  
5 les installations existantes avec des vitesses et puissances de ventilation comparables et les structures de ventilation et de déflexion de gaz existantes, sans avoir à apporter de modifications significatives à l'installation.

Ceci présente l'avantage que, dans une installation  
10 donnée, optimisée pour une trempe à l'azote, l'utilisateur pourra, en temps normal, quand cela convient aux matériaux envisagés, utiliser l'azote comme gaz de trempe et, seulement dans des cas particuliers des matériaux plus exigeants, i.e quand les conditions spécifiques des pièces ou des aciers à  
15 traiter nécessitent des traitements particuliers, utiliser par exemple le mélange de dioxyde de carbone et d'hélium donné en exemple ou encore le mélange de dioxyde de carbone et d'hydrogène également exemplifié ici.

Bien entendu comme il apparaîtra clairement à l'homme  
20 du métier, si l'invention a tout particulièrement été illustrée dans ce qui précède à l'aide du CO<sub>2</sub>, d'autres gaz absorbant le rayonnement IR sont également envisageables ici sans sortir à aucun moment du cadre de la présente invention tels les hydrocarbures saturés ou insaturés, CO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> et  
25 leurs mélanges.

De même si l'on a tout particulièrement insisté dans ce qui précède sur un mode avantageux de mise en œuvre de l'invention où l'on va ajuster les concentrations des différents gaz pour obtenir à la fois de bonnes performances de  
30 transfert thermique et des conditions de densité proches de l'azote afin de ne pas avoir à modifier de façon significative l'installation, on peut sans sortir du cadre de la présente invention choisir de privilégier les conditions optimum de transfert thermique, quitte à utiliser des mélanges de densité  
35 plus éloignée de celle de l'azote, et devoir alors apporter des

modifications à l'installation, notamment au moteur d'agitation (adoption d'un moteur de puissance nominale différente, ou encore d'un système de variateur de vitesse). Ceci pourrait être par exemple le cas pour un mélange gazeux comportant 90% de CO<sub>2</sub> et 10% d'hydrogène dont la densité est environ 40% plus élevée que celle de l'azote.

La figure 2A représente, pour des pressions de 5, 10 et 20 bars, le coefficient de transfert thermique convectif  $k_H$  d'un mélange de CO<sub>2</sub> et d'hélium, pour diverses proportions de CO<sub>2</sub> dans le mélange. Ainsi, les abscisses donnent le rapport entre la concentration de CO<sub>2</sub>,  $c(\text{CO}_2)$ , et la concentration totale de CO<sub>2</sub> et He,  $c(\text{CO}_2 + \text{He})$ . On s'aperçoit que le coefficient de transfert thermique convectif présente un maximum pour des valeurs de concentration de CO<sub>2</sub> comprises entre environ 40 et 70%, en l'occurrence d'environ 650 W/m<sup>2</sup>/K à 20 bars pour une concentration de l'ordre de 60%. Ainsi, le mélange présente non seulement l'avantage d'avoir une densité voisine de celle de l'azote mais en plus de présenter un coefficient de transfert thermique convectif plus élevé que celui de CO<sub>2</sub> pur.

La figure 2B représente des courbes similaires pour des mélanges de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et d'hydrogène (H<sub>2</sub>). On s'aperçoit que l'on a un maximum du coefficient de transfert thermique convectif  $k_H$  pour des valeurs de concentration de CO<sub>2</sub> comprises entre environ 30 à 50%, en l'occurrence d'environ 850 W/m<sup>2</sup>/K à 20 bars pour une concentration de l'ordre de 40%. En outre, on note que le coefficient de transfert thermique convectif  $k_H$  est meilleur pour un mélange de dioxyde de carbone et d'hydrogène que pour un mélange de CO<sub>2</sub> et d'hélium.

Un autre avantage de l'utilisation d'un tel mélange de dioxyde de carbone et d'hydrogène est que, dans les conditions usuelles de trempe de pièces en acier, il se produit des réactions chimiques endothermiques entre le CO<sub>2</sub> et l'hydrogène, ce qui contribue encore à la rapidité du refroidissement. Par ailleurs, on constate que, en présence de CO<sub>2</sub> le risque

d'explosion lié à l'hydrogène est sensiblement réduit, même s'il se produit une introduction malencontreuse d'oxygène.

La figure 3 illustre le résultat de calculs simulant le refroidissement par transfert convectif d'un cylindre en acier avec divers gaz de refroidissement dans le cas de l'écoulement du mélange parallèlement à la longueur des cylindres (cylindres simulant le cas de pièces allongées). On a représenté des courbes pour l'azote pur ( $N_2$ ), pour un mélange à 60% de  $CO_2$  et 40% d'hélium, pour de l'hydrogène pur, et pour un mélange à 40% de  $CO_2$  et 60% d'hydrogène. On constate que c'est ce dernier mélange qui donne les meilleurs résultats, c'est-à-dire la plus grande vitesse de refroidissement entre 850 et 500°C. Pour ce dernier mélange, l'amélioration de la vitesse de trempe est de l'ordre de 20% par rapport à l'hydrogène seul et de l'ordre de 100% par rapport à l'azote seul.

Bien entendu, comme déjà souligné précédemment, la présente invention est susceptible de diverses variantes et modifications qui apparaîtront à l'homme du métier, notamment en ce qui concerne le choix des gaz, l'optimisation des proportions de chaque gaz, étant entendu que l'on pourra si on le souhaite utiliser des mélanges ternaires tels  $CO_2$ - $He$ - $H_2$  et que l'on pourra éventuellement rajouter d'autres gaz, appelés plus haut gaz complémentaires.

-----

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de refroidissement rapide de pièces métalliques à l'aide d'un gaz de refroidissement sous pression, caractérisé en ce que le gaz de refroidissement comprend un ou plusieurs gaz absorbant le rayonnement infra-rouge, choisi(s) de façon à améliorer le transfert thermique à la pièce en conjuguant les phénomènes de transferts radiatif et convectif, et de façon à améliorer le coefficient de transfert convectif par rapport aux conditions traditionnelles de refroidissement sous azote.

2. Procédé de refroidissement selon la revendication 1 caractérisé en ce que le gaz de refroidissement comprend également un gaz additif choisi parmi l'hélium, l'hydrogène ou leurs mélanges.

3. Procédé de refroidissement selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le gaz de refroidissement comprend en outre un gaz complémentaire.

4. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à obtenir une densité moyenne du gaz de refroidissement ainsi constitué qui soit du même ordre de grandeur que celle de l'azote.

5. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à optimiser le coefficient de transfert convectif par rapport aux coefficients de transfert convectif de chacun des constituants du gaz de refroidissement pris individuellement.

6. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que l'opération de refroidissement est menée au sein d'une enceinte où sont disposées les pièces à traiter, munie d'un système d'agitation

de gaz, et en ce que la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à obtenir une densité moyenne du gaz de refroidissement ainsi constitué qui soit adaptée audit système d'agitation de l'enceinte, sans qu'il soit nécessaire d'y apporter des modifications significatives.

7. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que la composition du gaz de refroidissement est ajustée également de façon à ce qu'il puisse se produire, durant la phase de refroidissement des pièces, des réactions chimiques endothermiques entre le ou un des gaz absorbant et un autre des constituants du gaz de refroidissement.

8. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit gaz absorbant le rayonnement infra-rouge est le  $\text{CO}_2$ .

9. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit gaz absorbant le rayonnement infra-rouge est choisi dans le groupe formé des hydrocarbures saturés ou insaturés, de  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ , et leurs mélanges.

10. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en gaz absorbant dans le gaz de refroidissement est comprise entre 5 et 100%, de préférence entre 20 et 80%.

11. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz de refroidissement est un mélange binaire  $\text{CO}_2\text{-He}$ , dont la teneur en  $\text{CO}_2$  est comprise entre 30 et 80%.

12. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le gaz de refroidissement est un mélange binaire  $\text{CO}_2\text{-H}_2$ , dont la teneur en  $\text{CO}_2$  est comprise entre 30 et 60%.

13. Procédé de refroidissement selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on effectue une opération de recyclage du gaz de refroidissement après

usage, apte à re-comprimer le gaz avant une utilisation ultérieure, et le cas échéant également à séparer et/ou épurer pour ainsi récupérer tout ou partie des constituants du gaz de refroidissement.

- 5           **14.**   Utilisation dans une installation de refroidissement rapide de pièces métalliques à l'aide d'un gaz de refroidissement sous pression, installation optimisée pour un fonctionnement sous azote, d'un gaz de refroidissement comprenant de 20 à 80% d'un gaz absorbant le rayonnement infra-  
10 rouge et de 80 à 20% d'hydrogène ou d'hélium ou de leurs mélanges, la composition du gaz de refroidissement étant ajustée pour qu'il ne soit pas nécessaire d'apporter de modifications significatives à l'installation.
-

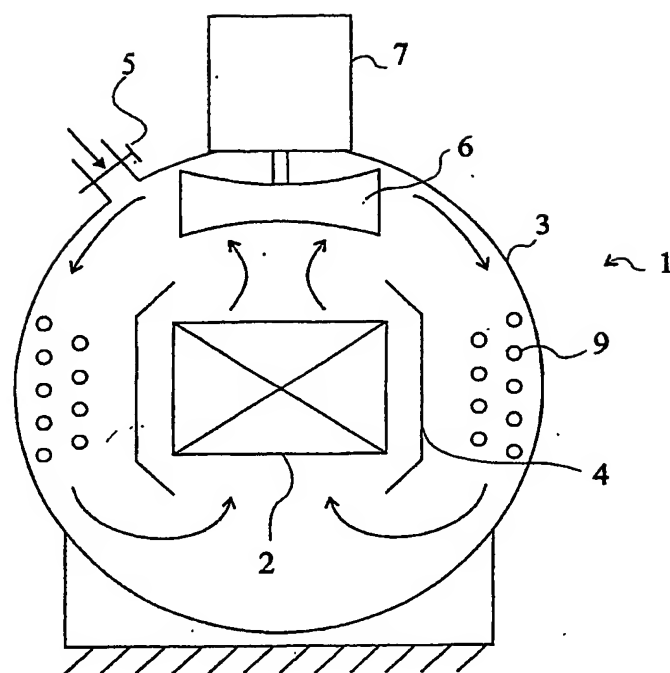


Fig 1

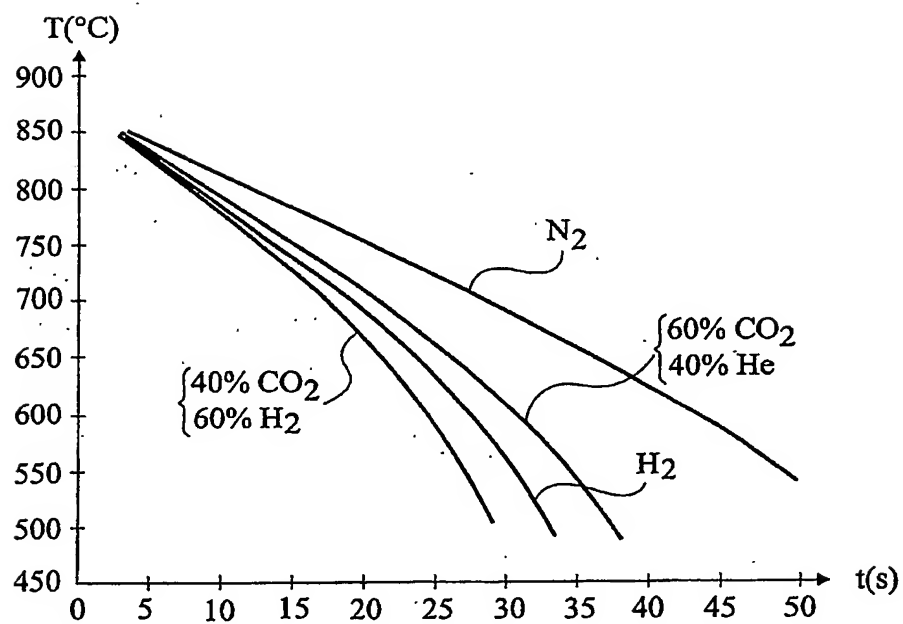


Fig 3



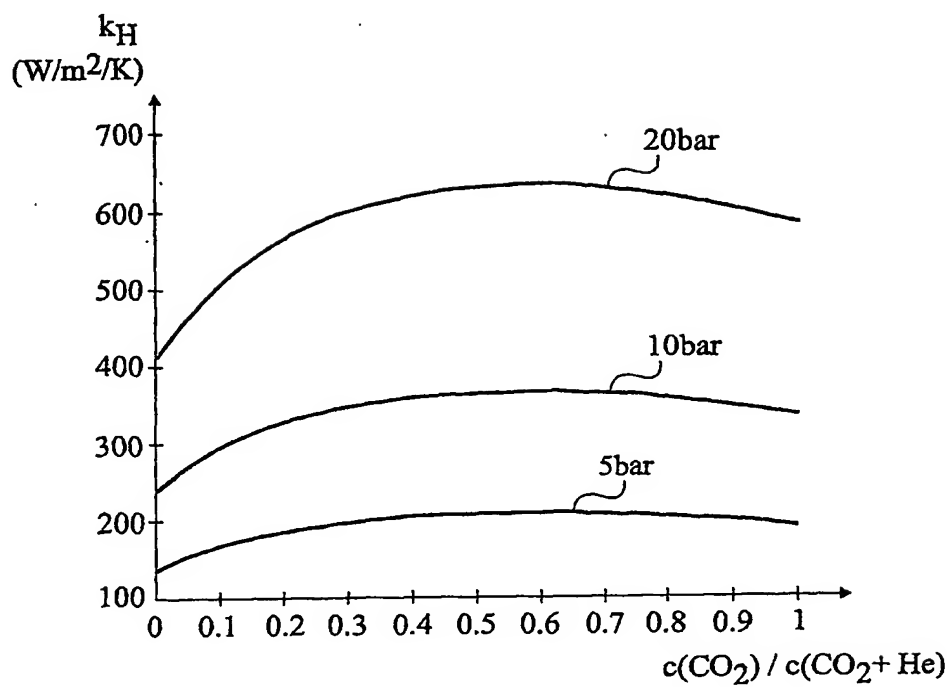


Fig 2A

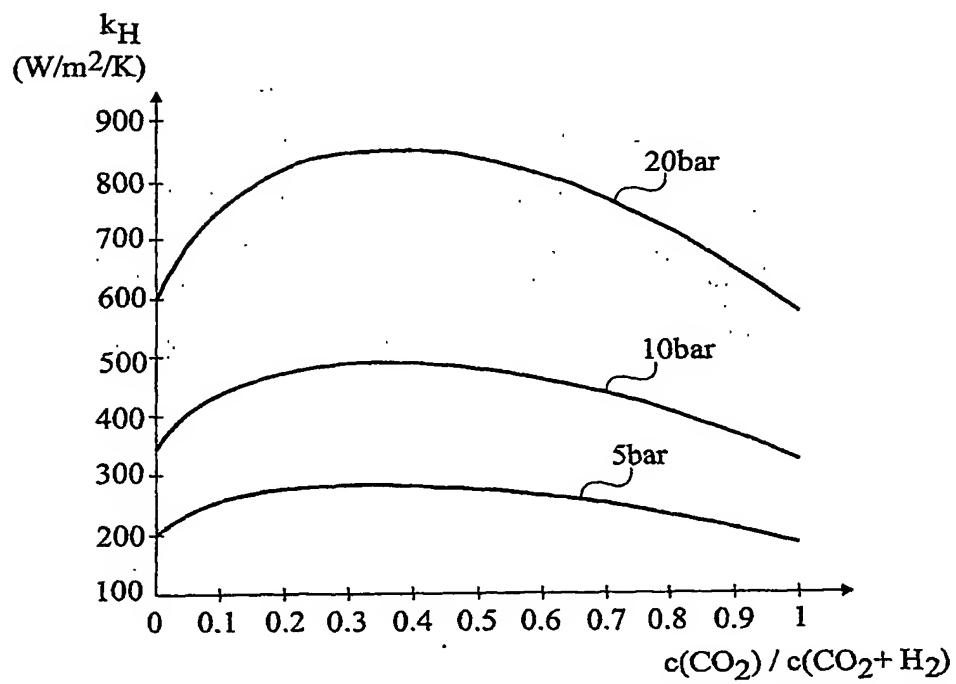


Fig 2B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C21D1/613

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | EP 1 211 329 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC)<br>5 June 2002 (2002-06-05)<br>the whole document<br>---                               | 1,2,9,11              |
| X          | EP 1 050 592 A (LINDE TECH GASE GMBH)<br>8 November 2000 (2000-11-08)<br>cited in the application<br>the whole document<br>--- | 1-3,9                 |
| X          | EP 0 869 189 A (LINDE AG)<br>7 October 1998 (1998-10-07)<br>the whole document<br>---  | 1,2,9                 |
| X          | EP 0 562 250 A (WUENNING JOACHIM)<br>29 September 1993 (1993-09-29)<br>claims; example<br>---                                  | 1-3,9                 |
| -/--       |  |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

24 June 2003

Date of mailing of the international search report

01/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mollet, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00053

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | WO 02 44430 A (STRATTON PAUL FRANCIS ;BOC GROUP PLC (GB)) 6 June 2002 (2002-06-06) claims<br>-----  | 1-3,9                 |
| A          | PREISSER F ET AL:<br>"HOCHDRUCK-GASABSCHRECKEN VON EINSATZ- UND VERGUETUNGSSTAEBLEN IN KALTEN KAMMERN"<br>HAERTEREI TECHNISCHE MITTEILUNGEN, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE,<br>vol. 52, no. 5,<br>1 September 1997 (1997-09-01), pages 264-270, XP000702332<br>ISSN: 0341-101X<br>----- |                       |
| A          | HOFFMANN R ET AL: "MOEGLICHKEITEN UND GRENZEN DER GASABKUEHLUNG"<br>HAERTEREI TECHNISCHE MITTEILUNGEN, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE,<br>vol. 47, no. 2, 1 March 1992 (1992-03-01), pages 112-122, XP000267300<br>ISSN: 0341-101X<br>-----  |                       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/00053

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date |    | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|---------------------|
| EP 1211329                                | A | 05-06-2002          | US | 2002104589 A1              | 08-08-2002          |
|   |   |                     | BR | 0105894 A                  | 17-09-2002          |
|   |   |                     | CA | 2364356 A1                 | 04-06-2002          |
|   |   |                     | CN | 1366083 A                  | 28-08-2002          |
|   |   |                     | EP | 1211329 A2                 | 05-06-2002          |
| EP 1050592                                | A | 08-11-2000          | DE | 19920297 A1                | 09-11-2000          |
|   |   |                     | EP | 1050592 A1                 | 08-11-2000          |
| EP 0869189                                | A | 07-10-1998          | DE | 19709957 A1                | 17-09-1998          |
|   |   |                     | EP | 0869189 A1                 | 07-10-1998          |
| EP 0562250                                | A | 29-09-1993          | DE | 4208485 C1                 | 11-02-1993          |
|   |   |                     | AT | 160382 T                   | 15-12-1997          |
|   |   |                     | DE | 59307686 D1                | 02-01-1998          |
|   |   |                     | EP | 0562250 A1                 | 29-09-1993          |
|   |   |                     | JP | 6010037 A                  | 18-01-1994          |
|   |   |                     | US | 5452882 A                  | 26-09-1995          |
| WO 0244430                                | A | 06-06-2002          | AU | 2211302 A                  | 11-06-2002          |
|   |   |                     | WO | 0244430 A1                 | 06-06-2002          |

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/00053

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C21D1/613

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C21D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                 | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X         | EP 1 211 329 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC)<br>5 juin 2002 (2002-06-05)<br>le document en entier<br>----                           | 1,2,9,11                      |
| X         | EP 1 050 592 A (LINDE TECH GASE GMBH)<br>8 novembre 2000 (2000-11-08)<br>cité dans la demande<br>le document en entier<br>---- | 1-3,9                         |
| X         | EP 0 869 189 A (LINDE AG)<br>7 octobre 1998 (1998-10-07)<br>le document en entier<br>----                                      | 1,2,9                         |
| X         | EP 0 562 250 A (WUENNING JOACHIM)<br>29 septembre 1993 (1993-09-29)<br>revendications; exemple<br>-----<br>-/-                 | 1-3,9                         |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 juin 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/07/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mollet, G

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/00053

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X         | WO 02 44430 A (STRATTON PAUL FRANCIS ; BOC GROUP PLC (GB)) 6 juin 2002 (2002-06-06)<br>revendications  | 1-3,9                         |
| A         | PREISSER F ET AL:<br>"HOCHDRUCK-GASABSCHRECKEN VON EINSATZ- UND VERGUETUNGSSTAEBLEN IN KALTEN KAMMERN"<br>HAERTEREI TECHNISCHE MITTEILUNGEN, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE,<br>vol. 52, no. 5,<br>1 septembre 1997 (1997-09-01), pages 264-270, XP000702332<br>ISSN: 0341-101X |                               |
| A         | HOFFMANN R ET AL: "MOEGlichkeiten UND GRENZEN DER GASABKUEHLUNG"<br>HAERTEREI TECHNISCHE MITTEILUNGEN, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE,<br>vol. 47, no. 2, 1 mars 1992 (1992-03-01), pages 112-122, XP000267300<br>ISSN: 0341-101X   |                               |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/00053

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 1211329                                      | A | 05-06-2002             | US 2002104589 A1                        | 08-08-2002             |
|   |   |                        | BR 0105894 A                            | 17-09-2002             |
|   |   |                        | CA 2364356 A1                           | 04-06-2002             |
|   |   |                        | CN 1366083 A                            | 28-08-2002             |
|   |   |                        | EP 1211329 A2                           | 05-06-2002             |
| EP 1050592                                      | A | 08-11-2000             | DE 19920297 A1                          | 09-11-2000             |
|   |   |                        | EP 1050592 A1                           | 08-11-2000             |
| EP 0869189                                      | A | 07-10-1998             | DE 19709957 A1                          | 17-09-1998             |
|   |   |                        | EP 0869189 A1                           | 07-10-1998             |
| EP 0562250                                      | A | 29-09-1993             | DE 4208485 C1                           | 11-02-1993             |
|   |   |                        | AT 160382 T                             | 15-12-1997             |
|   |   |                        | DE 59307686 D1                          | 02-01-1998             |
|   |   |                        | EP 0562250 A1                           | 29-09-1993             |
|   |   |                        | JP 6010037 A                            | 18-01-1994             |
|   |   |                        | US 5452882 A                            | 26-09-1995             |
| WO 0244430                                      | A | 06-06-2002             | AU 2211302 A                            | 11-06-2002             |
|   |   |                        | WO 0244430 A1                           | 06-06-2002             |